

N,N-二(N-亚甲基-2-吡咯烷酮)甘氨酸(C₁₂H₁₉N₃O₄) 的结构及配位性能的研究*

0629.711

孙成科 郑向军 马思渝 金林培 郭建权 李宗和*

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

用量子化学 PM3 方法优化了 N,N-二(N-亚甲基-2-吡咯烷酮)甘氨酸(C₁₂H₁₉N₃O₄)分子的顺式和反式两种构型; 计算了分子的电离能、电子亲合能、电荷密度和前线轨道, 并研究了该分子的配位性能。结果表明标题化合物稳定, 顺式构型分子内有氢键, 反式则没有。PM3 计算的标题化合物顺式构型几何参数与实验测定结果一致, 顺式构型能与稀土金属离子形成稳定的配合物。

关键词: N,N-二(N-亚甲基-2-吡咯烷酮)甘氨酸 分子结构 PM3
希土离子
分类号: O623.626 O614.33 构型

N,N-二(N-亚甲基-2-吡咯烷酮)甘氨酸是我们最近合成的一个新化合物(如图 1 所示), 经 X-ray 衍射实验测定了它的晶体结构, 得到了其结构数据^[1]。由于该分子是个含有单键较多的柔性分子, 因此其三维构型复杂, 为了更好地研究该化合物与希土离子的配位性能, 我们应用量子化学 PM3 方法对 C₁₂H₁₉N₃O₄ 分子的几何构型、电离能、电子亲合能、电荷密度等进行了优化计算, 利用计算所得原子空间距离、电荷密度分布、前线轨道等参数分析了标题物分子的配位性能, 且与实验数据进行了比较分析。

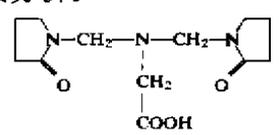


图 1 C₁₂H₁₉N₃O₄ 的结构
Fig. 1 Structural formula of C₁₂H₁₉N₃O₄

1 计算方法

我们根据可能的几种差异较大的构型及常见的键长键角数据作初始化条件, 用 AM1^[2]方法进行初步的构型优化, 再将所得的几种能量较低的构型用 Chem. 3D^[3]进行构型调整, 对每种构型用 C3D 的 Analyze 中的 Minimize Energy 功能进行最低能量构型校正, 找出了 C₁₂H₁₉N₃O₄ 分子的顺式和反式最低能量构型后, 用量子化学 PM3^[4]方法优化分子及其离子的几何构型, 用

收稿日期: 1998-11-10, 收修改稿日期: 1999-01-12。
国家自然科学基金资助项目(No. 29773007)和攀登计划资助项目。

* 通讯联系人。

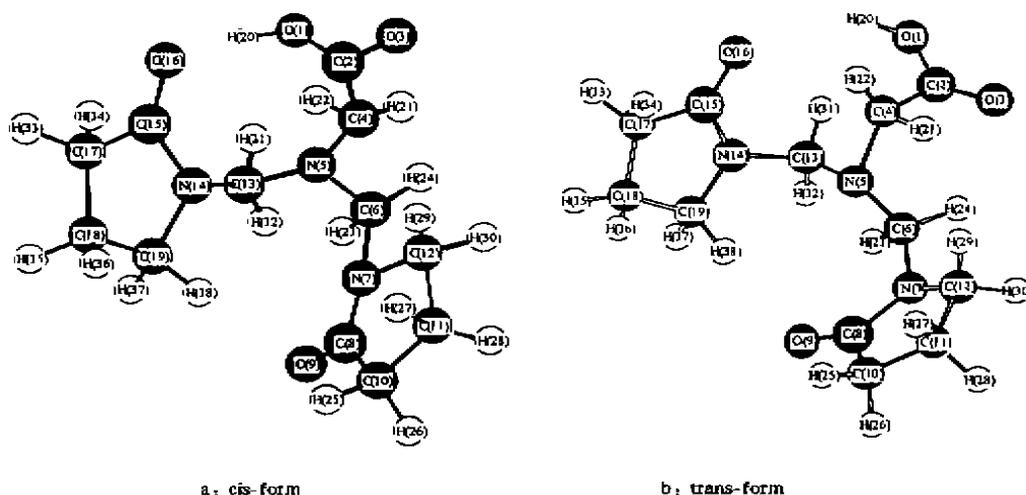
第一作者: 孙成科, 男, 40 岁, 副教授, 曲塘师专化学系, 访问学者; 研究方向: 化学反应机理。

Berny 能量梯度方法^[5]做振动分析后,确认为平衡构型。计算工作使用 Gaussian 92^[6]程序,在 DEC-500 型机工作站上完成;Minimize Energy 分析用 Chem. 3D 软件在 PII-300 微机上完成。

2 结果与讨论

2.1 分子结构

在 AM1 计算的基础上,用 Chem. 3D 的 Minimize Energy 功能辅助构型初选,得到了一个能量最低的顺式构型和一个能量最低的反式构型。在顺式构型中,甘氨酸基的羧基偏向吡咯烷酮基的伸展方向(如图 2-a 所示),而反式构型羧基偏离吡咯烷酮基的伸展方向(如图 2-b 所示)。



a: cis-form

b: trans-form

图 2 $C_{12}H_{15}N_3O_4$ 分子的立体构型和原子编号Fig. 2 Spatial configuration and atomic numbering of $C_{12}H_{15}N_3O_4$ molecule

以这两个构型作为初始构型,用 Gaussian 92 的 PM3 方法进行了构型优化和振动分析,得到满意的收敛结果。计算表明,顺式构型 O(16)-H(20)距离为 1.8063 Å (实验值 1.760(3) Å),证明顺式构型分子内有氢键,与 X-ray 衍射实验测定结果一致。现将 PM3 计算的顺式构型几何参数和实验数据列于表 1(表中原子编号以图 2 为准)。由表 1 数据比较可见,PM3 计算所得顺式结构的几何参数值与实验值吻合得较好,PM3 计算的几何参数经 Chem 3D 转化成三维分子结构与图 2 的分子模型示意图相仿。

2.2 分子的稳定性

为了了解标题化合物分子的稳定性,我们在 PM3 方法优化了顺式、反式结构的正、负离子的构型基础上计算了离子的总生成焓(ΔH^+ 、 ΔH^-),减去中性分子优化后的总生成焓(ΔH_0),得到电离能($E_{\text{电离能}}$)和电子亲合能($E_{\text{亲合能}}$)如表 2:

表 1 PM3 计算的顺式构型几何参数与实验值的比较
Table 1 Comparison of Experimental Results and Calculated Geometry (cis-form) by PM3

	Obs.	PM3 calc.		Obs.	PM3 calc.
selected bond distances/Å					
C(2)-O(1)	1.319(2)	1.3427	N(5)-C(6)-N(7)	110.61(14)	114.925
O(3)-C(2)	1.201(2)	1.2170	C(6)-N(7)-C(8)	124.54(15)	120.743
C(4)-C(2)	1.518(2)	1.5257	N(7)-C(8)-O(9)	125.55(16)	122.319
N(5)-C(4)	1.449(2)	1.4769	N(7)-C(8)-C(10)	109.77(15)	110.043
C(6)-N(5)	1.459(2)	1.4828	O(9)-C(8)-C(10)	126.68(17)	127.598
N(7)-C(6)	1.440(2)	1.4828	C(8)-C(10)-C(11)	104.72(16)	105.797
C(8)-N(7)	1.353(2)	1.3141	C(6)-N(7)-C(12)	121.97(15)	118.756
O(9)-C(8)	1.220(2)	1.2195	C(8)-N(7)-C(12)	113.25(15)	109.304
C(10)-C(8)	1.508(2)	1.5127	C(4)-N(5)-C(13)	113.83(13)	118.517
C(11)-C(10)	1.502(3)	1.5267	C(6)-N(5)-C(13)	112.89(14)	119.590
C(12)-N(7)	1.455(2)	1.4940	N(5)-C(13)-N(14)	111.83(14)	116.120
C(12)-C(11)	1.519(3)	1.5321	C(13)-N(14)-C(15)	124.41(15)	121.992
C(13)-N(5)	1.449(2)	1.4752	N(14)-C(15)-O(16)	123.87(18)	121.895
N(14)-C(13)	1.446(2)	1.4894	N(14)-C(15)-C(17)	109.49(18)	110.659
C(15)-N(14)	1.339(2)	1.4234	O(16)-C(15)-C(17)	126.64(18)	127.395
O(16)-C(15)	1.235(2)	1.2265	C(15)-C(17)-C(18)	105.29(19)	105.593
C(17)-C(15)	1.494(3)	1.5107	C(13)-N(14)-C(19)	121.85(15)	118.075
C(18)-C(17)	1.508(4)	1.5273	C(15)-N(14)-C(19)	113.72(17)	109.310
C(19)-N(14)	1.453(2)	1.4951	selected dihedral angles/(°)		
C(19)-C(18)	1.514(4)	1.5324	N(5)-C(4)-C(2)-O(1)	-93.75(15)	-96.494
O(16)-H(20)	1.760(3)	1.8063	C(6)-N(5)-C(4)-C(2)	-69.8(2)	-61.395
selected bond angles/(°)					
O(1)-C(2)-O(3)	124.39(16)	122.560	C(8)-N(7)-C(6)-N(5)	112.91(19)	114.951
O(1)-C(2)-C(4)	110.03(15)	111.254	O(9)-C(8)-N(7)-C(6)	-4.1(3)	-28.421
O(3)-C(2)-C(4)	125.58(15)	126.111	C(11)-C(10)-C(8)-N(7)	-14.9(2)	-7.078
C(2)-C(4)-N(5)	116.37(14)	117.492	C(15)-N(14)-C(13)-N(5)	106.33(18)	98.073
C(4)-N(5)-C(6)	114.18(14)	118.008	O(16)-C(15)-N(14)-C(13)	-5.0(3)	-30.595
			C(18)-C(17)-C(15)-N(14)	4.5(3)	-3.372

表 2 顺、反式构型的电离能和电子亲合能
Table 2 Ionization Energies and Electron Affinities of the Cis- and Trans-Configuration

	cis-form	trans-form
$I(\text{ionization energy})/\text{eV}$	7.9404	8.1082
$A(\text{electron affinity})/\text{eV}$	-1.3467	-0.7658

由表 2 可以看出,由于标题物分子顺式和反式都有较大的电离能和较小的电子亲合能,所以标题物是个稳定的化合物。反式结构的电离能较顺式结构的电离能大,更难失去电子;电子亲合能较顺式小,也不易接受电子,说明反式结构的化学性质比顺式结构更惰性。

为了进一步解释分子的性能,用 PM3 进行了布居分析,得到了该分子的前线轨道和本征值,见表 3。

表 3 顺式、反式构型的前线轨道和本征值(a. u.)
Table 3 Frontier Orbitals and Eigenvalues of Cis-and Trans-Configuration

		cis-form		trans-form	
		53(HOMO)	54(LUMO)	53(HOMO)	54(LUMO)
eigenvalues		-0.34495	0.01505	-0.35327	0.02012
3 O	2p _x	-0.00136	0.04048	-0.00257	-0.09342
	2p _z	-0.21999	0.01978	0.00206	-0.021375
4 C	2s	-0.06494	0.06057	-0.01057	-0.15140
	2p _x	0.05690	-0.05487	-0.00511	0.12050
	2p _z	-0.12484	0.00143	0.00430	0.17334
5 N	2s	0.31197	-0.11666	0.02818	0.45959
	2p _x	0.16432	-0.01480	0.02688	0.13187
	2p _z	0.80258	-0.00786	0.01718	-0.08931
7 N	2s	0.12480	-0.03687	0.18945	0.21004
	2p _x	0.09554	0.00221	0.40800	-0.05276
	2p _y	0.07046	-0.00517	0.17477	0.03985
	2p _z	0.09526	-0.00999	-0.38973	-0.02253
14 N	2s	0.11367	0.34523	-0.15674	0.33974
	2p _x	-0.01091	-0.15293	0.33839	-0.00574
	2p _y	0.04697	0.09799	0.05869	0.03742
	2p _z	0.17772	-0.10446	0.41039	-0.10505
15 C	2s	-0.02802	-0.11065	0.04698	-0.11746
	2p _x	0.04400	0.46433	0.07830	0.36478
	2p _y	-0.00644	-0.29291	0.00752	0.11235
	2p _z	-0.01128	0.60525	-0.01247	0.44185
16 O	2p _x	-0.07037	-0.28003	-0.22205	-0.27494
	2p _y	0.05143	0.20176	-0.07096	-0.06193
	2p _z	0.00852	-0.42079	-0.09247	-0.29965

由表 3 的本征向量数据可见,对于顺式构型的前线轨道,最高占据轨道(53)主要是由 N(5)的孤电子对构成,由于其电负性大,且处于分子内部,所以失去电子较困难,有较高的电离能;而顺式结构的最低空轨道(54)主要是吡咯环的羰基不饱和键(C(15)-O(16))的 π^* 轨道,所以具有接受电子的趋势,故有较大的电子亲合能。对于反式构型,最高占据轨道(53)主要由 N(7)和 N(14)孤电子对占据轨道贡献,N 本身电负性大,再加上处于吡咯环中 N 相邻的 C(8)(0.2943e)和 C(15)(0.3110e)又都带正电荷,所以就更难给出电子了,故该电离能比顺式还高些。最低空轨道(54)由羰基 π^* 轨道构成,并且分散于吡咯环羰基 C(15)=O(16)和羧基的羰基 C(4)=O(3)轨道上,所以得电子的趋势小,因此其电子亲合能比顺式还要小。

2.3 分子的配位性

当标题化合物作为配体时,配位原子主要是含有孤电子对的 O 原子和 N 原子,故将其有关的距离列于表 4,绘简图于图 3。

表 4 配位原子的空间距离
Table 4 Spatial Distances of Coordinate Atoms

		Å			
		O(1)	O(3)	N(5)	N(14)
cis:	N(5)	3.4522	3.3312	0.0000	2.5157
	N(14)	3.6072	4.5750	2.5157	0.0000
	O(16)	2.7304	4.5228	3.5478	2.3184
trans:	N(5)	3.4633	3.2530	0.0000	2.4740
	N(14)	4.3272	5.1269	2.4740	0.0000
	O(16)	3.3672	4.9558	3.5196	2.4030

由表4空间距离及图3可见,顺式几何构型配位原子适合与稀土金属离子形成配合物^[7],而反式不适合。

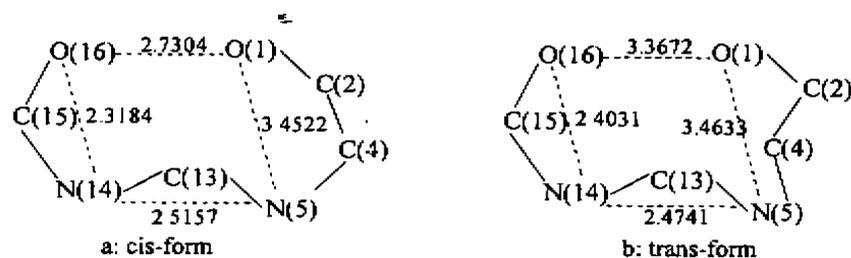


图3 配位原子空间距离

Fig. 3 Spatial distances of coordinate atoms

为进一步研究标题化合物的配合性能,用PM3计算了标题化合物分子的电荷密度,汇总于电荷密度分布图中,如图4所示:

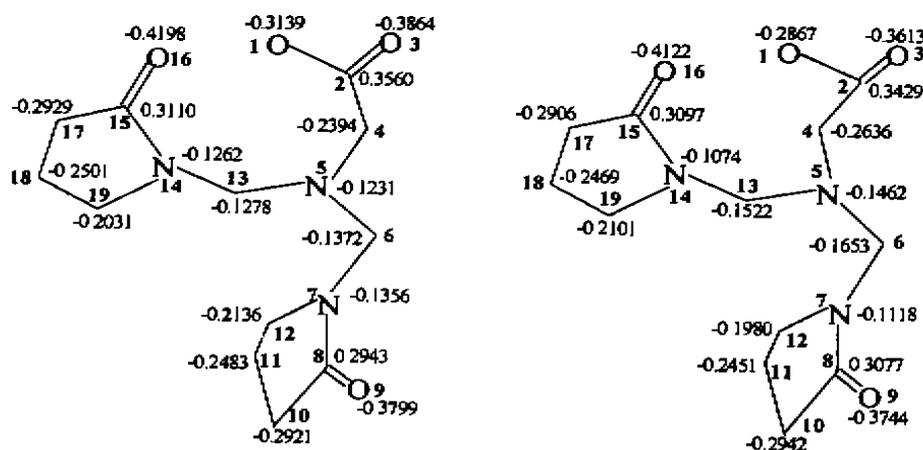


图4 $C_{12}H_{19}N_3O_4$ 分子的电荷密度分布

Fig. 4 Charge distribution of $C_{12}H_{19}N_3O_4$ molecule

从电荷密度看,虽然O(16)、O(1)、N(5)、N(14)原子均带有负电荷,但由于N(5)、N(14)负电荷较小,空间位阻效应大,所以N原子可能难以与稀土离子发生配位作用,而O(1)、O(16)可以与稀土离子形成配价键。

从上述两方面的分析可见,就空间距离来说,标题化合物中O(1)、O(16)、N(5)和N(14)具有与金属离子形成配位化合物的条件,但从电荷密度分布和空间位阻看,实际能够发生配位作用的只有O(1)、O(16)两个原子,至于O(9)由于与其它配位原子的空间距离太远,无法参与多齿配位。其次,如前所述,顺式结构在空间效应和化学活性方面都比反式结构有利于形成金属离子配合物。因此,顺式标题化合物能与稀土离子形成稳定的配合物。

3 结 论

我们对新化合物 N,N-二(N-亚甲基-2-吡咯烷酮)甘氨酸($C_{12}H_{18}N_2O_4$)分子用 PM3 方法进行了结构研究,结果表明标题化合物稳定、有顺式和反式两种构型、PM3 计算的标题化合物顺式构型几何参数与实验测定结果一致。顺式构型有分子内氢键存在,化学配位活性较反式大,它能与稀土离子形成稳定的配合物。

参 考 文 献

- [1] Zheng Xiang-Jun, Wang Zhe-Ming, Yan Chun-Hua et al *Acta Cryst.*
- [2] Dewar M. J. S., Zoehisch E. G. F., Stewart J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3029.
- [3] *CS Chem. 3D Pro™ Molecular modeling and Analysis*, Vision. 3. 2, Cambridge Soft Co., Cambridge, Massachusetts, USA, 1995.
- [4] Steart J. J. P. *J. Comp. Chem.*, 1989, 10, 209.
- [5] Schlegel H. B. *J. Comp. Chem.*, 1982, 3, 214.
- [6] Frisch M. J., Trucks G. W., Head-Gordon M. et al *Gaussian 92, Revision. D. 3*, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, 1992.
- [7] David R. Lide, Ph. D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 7rd Edition, CRC Press, Boca Raton Ann Arbor London, 1992-1993, p4.

STUDY ON STRUCTURE AND COORDINATION PROPERTIES OF N, N-Bis(N-METHYLENE-2-PYRROLIDONE)GLYCINE

SUN Cheng-Ke ZHENG Xiang-Jun MA Si-Yu JIN Lin-Pei
Guo Jian-Quan LI ZONG-He

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

The geometries of two configurations (cis-form and trans-form) of N,N-bis(N-methylene-2-pyrrolidone)glycine have been optimized with PM3 method. Their ionization energies, electron affinities, charge densities, frontier orbitals have also been computed. And their coordination has been discussed. The results show that the title compound is stable; The cis-configuration has intramolecular hydrogen bond while trans-configuration dose not. The geometry of cis-configuration calculated by PM3 is in good agreement with experimental results and the cis-form title compound can form complex with rare earth metal ions.

Keywords: N,N-bis(N-methylene-2-pyrrolidone)glycine molecular structure PM3 method
rare earth ion